



DE4127852

Biblio Desc Claims

esp@cenet

Very fine metal, oxide or cpd. powder prodn. - by heating organic solvent soln. or suspension of inorganic salt or complex, used e.g. for high temp. superconductor

Patent Number: DE4127852

Publication date: 1993-02-25

Inventor(s): MUEHL PETER PROF DR (DE); GLOE KARSTEN DR (DE);
STEPHAN HOLGER DR RER NAT (DE)Applicant(s): MUEHL PETER PROF DR SC (DE); GLOE KARSTEN DR SC
(DE); STEPHAN HOLGER DR RER NAT (DE)Requested
Patent: ☐ DE4127852Application
Number: DE19914127852 19910822Priority Number
(s): DE19914127852 19910822IPC
Classification: C01F1/00; C01F17/00; C01G1/00; C01G1/02; C01G3/02EC
Classification: C01B13/18, C01B13/36H, C01G3/00D, C01G3/02

Equivalents:

Abstract

Prodn. of very fine powders (I) of metal, metal oxide, metal cpd. or mixts. of these is carried out as follows. The starting material consists of inorganic metal salt(s) (II), which can be dissolved or suspended in organic solvent (mixts.) or transferred from aq. soln. into a water-immiscible organic phase in an organic chelating agent (III). (III) is an oxa-, aza or oxazalkane (mixt.), in which the O and/or N hetero-atoms are sepd. by a no. of -CH₂- gps. and the terminal gps. are OH, cycloalkyl and/or linear and/or branched 4-18C alkyl gps.

(II) are dissolved and homogenised in a high-boiling, chemically stable organic solvent (mixt.) (IVA) or in (III) if this is also (IVA). Alternatively, aq. (ii) solns. are contacted with a water-immiscible (III) and with a water-immiscible organic solvent (IVB) or with (III) if this is also (IVB), then the resultant metal complex cpds. are sepd. from the aq. phase. During or after dissolution and/or homogenisation or after contact, the organic solns. or suspensions are heated at a heat-up rate of 1-20 K/min. to a temp. between 150 deg.C and the lowest b.pt. of the components and opt. held at a temp. in this interval, then cooled, and the solid sepd. from the liquid after or during cooling.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful, e.g., as precursors for high temp. superconductors or other functional ceramics. They have high chemical purity and are homogeneous, even in the micro-range. The process uses simple technology, making it cheaper than usual



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off n l gungsschrift
DE 41 27 852 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 27 852.6
㉑ Anmeldetag: 22. 8. 91
㉒ Offenlegungstag: 25. 2. 93

㉓ Int. Cl.⁵:
C01 G 1/00
C01 G 1/02
C01 G 3/02
C01 F 1/00
C01 F 17/00
// C01F 11/02, C04B
35/00, 35/50, H01L
39/12

DE 41 27 852 A 1

㉔ Anmelder:

Mühl, Peter, Prof. Dr.sc., O-8090 Dresden, DE; Gloe,
Karsten, Dr.sc., O-8027 Dresden, DE; Stephan,
Holger, Dr.rer.nat., O-8020 Dresden, DE

㉕ Vertreter:

Mühl, P., Prof. Dr.sc., O-8090 Dresden

㉖ Erfinder:

gleich Anmelder

㉗ Verfahren zur Herstellung von Feinstpulver

㉘ Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Keramik und Metallurgie und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Feinstpulvern, die z. B. als Precursoren für Hochtemperatur-supraleiter oder für andere Funktionskeramiken zur Anwendung kommen.

Die Probleme der Erfindung werden erfindungsgemäß gelöst, indem die Ausgangsstoffe in einem Komplexbildner und einem organischen Lösungsmittel oder in einem Komplexbildner, wenn dieser ein organisches Lösungsmittel ist, gelöst und/oder homogenisiert werden, oder indem die wäßrige Lösung der Ausgangsstoffe mit einem der organischen Komplexbildner, der mit Wasser nicht mischbar ist und mit einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel oder mit einem der organischen Komplexbildner, wenn dieser ein organisches Lösungsmittel ist, kontaktiert wird und danach die entstandenen Metallkomplexverbindungen von der wäßrigen Phase abgetrennt werden, danach und/oder dabei die Lösung erwärmt wird und bei der gewählten Temperatur gehalten werden kann, anschließend abgekühlt und der Feststoff von der Flüssigkeit getrennt wird.

DE 41 27 852 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Keramik und Metallurgie und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Feinstpulvern, die z. B. als Precursoren für Hochtemperatursupraleiter oder für andere Funktionskeramiken zur Anwendung kommen.

Die herkömmlichen keramischen Herstellungstechniken für gemischte Oxide bestehen aus einer kombinierten Misch-, Mahl- und Sintertechnologie.

Für die neuen Anwendungsgebiete von Funktionskeramiken sind die Forderungen nach Reinheit und Homogenität, einschließlich einer auch bei komplexen Zusammensetzungen mikroskopischen Verteilung, nicht erreichbar.

Die chemischen Methoden, die deshalb eingesetzt werden, beziehen sich auf Fällungen von Hydroxiden (Am. Ceram. Soc. Bull. 48 (1969) 203), Oxalaten, Carbonaten usw. Auch der Einsatz wasserlöslicher Polymere wird vorgeschlagen (US 46 27 966), die metallorganischen Fällungsprodukte werden dann thermisch zersetzt. Die Fällungsmethoden werden aus wäßrigen Lösungen durchgeführt und führen entweder nicht zu homogenen Mischungen oder zu agglomerierten Produkten. Neuere Verfahren verwenden daher Sol-Gel-Mechanismen (J. Non-Cryst. Solids 63 (1984) 183), Mikroemulsionstechniken (TMSS-AIME, Warren-dale, PA 1989) oder gemischt organisch-wäßrig Lösungen (EP 3 23 583), zum Teil unter Einsatz oberflächenaktiver Stoffe (Report ZfK-544 (1984) 10). Die letzteren Verfahren sind sehr aufwendig und sehr empfindlich, so daß es schwierig ist, reproduzierbare Produkte zu erhalten.

Der Erfindung liegen die Probleme zugrunde, Feinstpulver herzustellen, die z. B. als Precursoren für keramische Anwendung geeignet sind, die eine hohe chemische Reinheit besitzen, auch im Mikrobereich homogen sind und die auf Grund einfacher Technologien einen geringeren Herstellungsaufwand erfordern als bekannte Herstellungsverfahren.

Erfindungsgemäß werden die Probleme dadurch gelöst, daß anorganische Metallsalze oder deren Gemische in einem organischen Komplexbildner und einem organischen Lösungsmittel oder in einem organischen Komplexbildner, wenn dieser ein organisches Lösungsmittel ist, gelöst und/oder homogenisiert werden, oder daß die wäßrige Lösung der anorganischen Metallsalze oder deren Gemische mit einem organischen Komplexbildner, der mit Wasser nicht mischbar ist und mit einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel oder mit einem organischen Komplexbildner, wenn dieser ein mit Wasser nicht mischbares organisches Lösungsmittel ist, kontaktiert wird.

Als Ausgangsstoffe werden anorganische Metallsalze oder deren Gemische verwendet, die sich in organischen Lösungsmitteln lösen oder suspendieren lassen oder deren wäßrige Lösung sich mit dem organischen Komplexbildner in eine nicht mit Wasser mischbare organische Phase überführen läßt. Besonders geeignet sind Acetate, Formiate, Carbonate und Hydroxide. Zur Herstellung von oxidischen Feinstpulvern sind besonders Acetate, Nitrate und Hydroxide geeignet.

Als erfindungsgemäße organische Komplexbildner werden Oxa-, Aza- oder Oxaazaalkane oder deren Gemische eingesetzt, deren Heteroatome Sauerstoff und/oder Stickstoff durch eine Anzahl von Methylengruppen voneinander getrennt sind und deren Endgruppen Hydroxyl und/oder Cycloalkylreste und/oder Alkylgruppen mit gradkettigen und/oder verzweigten Alkyl-

resten mit einer Kohlenstoffzahl, die zwischen 4 und 18 liegt.

Vorzugsweise werden als organische Komplexbildner Verbindungen mit 2 oder 3 Methylengruppen zwischen den Heteroatomen, also Ethylen- oder Propylengruppierungen eingesetzt.

Vorteilhaft ist der Einsatz von Verbindungen mit 2 Methylengruppen zwischen den Heteroatomen, also Ethylenglycole.

Als organische Lösungsmittel werden hochsiedende, chemisch beständige, organische Flüssigkeiten eingesetzt, die es gestatten, die Temperatur der thermischen Zersetzung der Metallkomplexe zu erreichen, ohne daß sie sich selbst dabei zersetzen oder verändern, die in die chemische Reaktion selbst nicht eingreifen, die aber durch ihre Eigenschaften das Teilchenwachstum beeinflussen oder begrenzen können.

Als organische Lösungsmittel können vorteilhaft eingesetzt werden hochsiedende aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie geradkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe ab C₁₀, aber auch die erfindungsgemäßen organischen Komplexbildner, wie Triethylenglycol.

Während des Lösen und/oder Homogenisieren oder Kontaktieren der Ausgangsstoffe werden die organischen Lösungen oder Suspensionen mit einer Aufheizgeschwindigkeit zwischen 1 und 20 K/min auf eine Temperatur zwischen 150°C und der jeweils niedrigsten Siedetemperatur der beteiligten Komponenten erwärmt. Anschließend kann die Temperatur auf diesem Niveau gehalten werden und danach oder gleich nach Erreichen der Temperatur werden die organischen Lösungen oder Suspensionen abgekühlt. Danach oder während der Abkühlung werden die Feststoffe von der Flüssigkeit getrennt.

Beim Auflösen oder Suspendieren der Ausgangsstoffe, oder durch das Kontaktieren der wäßrigen Lösung der Ausgangsstoffe mit einer mit der wäßrigen Lösung nicht mischbaren organischen Phase, die aus dem organischen Komplexbildner und dem organischen Lösungsmittel oder aus dem organischen Komplexbildner, wenn dieser ein organisches Lösungsmittel ist, besteht, entstehen Metallkomplexe, deren Hydrophobie gezielt durch die Variation der Endgruppen eingestellt wird. Während der Temperaturerhöhung werden die Komplexe einem thermischen Umkomplexierungsprozeß unterworfen, der kinetisch gesteuert ist und damit von der Aufheizgeschwindigkeit beeinflusst wird. Bei einer bestimmten Zersetzungstemperatur, die von der Art des Komplexes abhängig ist, tritt die thermische Zersetzung der Komplexe ein, wobei die Verbindungen in Feinstpulver umgewandelt werden.

Beim Erreichen der Zersetzungstemperatur kommt es zur spontanen Keimbildung, die Konzentration des Metallkomplexes wird stark herabgesetzt und es entstehen Feinstpulver mit einem engen Teilchenspektrum. Bei geringen Aufheizgeschwindigkeiten oder bei Einsatz von Komplexbildnergemischen kann die spontane Keimbildungsgeschwindigkeit verzögert werden, so daß während der Keimbildung bereits ein Wachstum der Keime erfolgen kann. Dann entstehen Feinstpulver mit einem breiten Teilchenspektrum.

Teilchengröße, Teilchenspektrum, Teilchendurchmesser und Teilchenmorphologie sowie die Zusammensetzung des entstandenen Feinstpulvers können durch Variation der Verfahrensbedingungen gesteuert werden.

Je nach Wahl der Verfahrensbedingungen entstehen Teilchen unterschiedlichen Teilchendurchmessers. Es

können sowohl Feinstpulver mit engem Teilchenspektrum als auch Feinstpulver mit breitem Teilchenspektrum hergestellt werden. Ebenso sind Mischverbindungen mit mikrohomogener Verteilung der Komponenten herstellbar.

Die Aufheizgeschwindigkeiten liegen zwischen 1 und 20 K/min, wobei höhere Geschwindigkeiten kleinere Teilchen liefern. Nach dem Aufheizen kann die Temperatur auf diesem Niveau gehalten werden. Durch das Halten auf der gewählten Temperatur kann die Ausbeute an Feinstpulver vergrößert werden.

Durch das Homogenisieren wird der Kontakt zwischen den Reaktionspartnern während der Reaktion verbessert. Durch ein intensiveres Homogenisieren können während des Herstellungsverfahrens kleinere Feinstpulverteilchen entstehen.

Im weiteren soll die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

1. 3,38 g Yttriumacetat $Y(CH_3COO)_3 \times 4 H_2O$ werden in 200 ml Triethylenglycol gelöst. Nach der Auflösung wird unter ständigem Rühren mit einem Flügelrührer (500 U/min) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 8 K/min auf 270°C erwärmt und 60 min auf dieser Temperatur gehalten. Dabei fällt basisches Yttriumacetat $YOH(CH_3COO)_2$ aus der Lösung aus. Es wird warm filtriert und mit Aceton gewaschen. Die Trocknung erfolgt bei 50°C im Vakuum. Die Ausbeute beträgt 80%. Das basische Yttriumacetat fällt als sphärisches monodisperses Feinstpulver mit einer Teilchengröße von 1 µm an.

2. 9,8 g Yttriumacetat $Y(CH_3COO)_3 \times 4 H_2O$, 18,3 g Bariumhydroxid $Ba(OH)_2 \times 8 H_2O$ und 21 g Kupferacetat $Cu(CH_3COO)_2 \times H_2O$ werden in 1 l Triethylenglycol gelöst, dabei wird die Lösung unter ständigem Rühren mit einer Temperatur (1500 U/min) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 4 K/min auf 270°C erwärmt und 60 min auf dieser Temperatur gehalten. Das anfallende Feinstpulvergemisch wird warm filtriert, mit Aceton gewaschen und anschließend bei 50°C im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Feinstpulvergemisch fällt als sphärisches, monodisperses Feinstpulver mit einer Teilchengröße von 0,2 µm mit einem Kationenverhältnis für Y : Ba : Cu von 1 : 2 : 4 an.

3. 1,93 g Yttriumacetat $Y(CH_3COO)_3 \times 4 H_2O$, 3,6 g Bariumhydroxid $Ba(OH)_2 \times H_2O$ und 4,2 g Kupferacetat $Cu(CH_3COO)_2 \times H_2O$ werden in einem Gemisch aus 190 ml Triethylenglycol und 10 ml Triethanolamin gelöst. Die Lösung wird unter ständigem Rühren mit einem Flügelrührer (500 U/min) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 8 K/min auf 270°C erhitzt und 30 min auf dieser Temperatur gehalten. Das anfallende Reaktionsprodukt wird warm filtriert, mit Aceton gewaschen und anschließend bei 80°C im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Feinstpulvergemisch fällt als sphärisches, polymodales Pulver mit einem Teilchenspektrum von 0,5–2,0 µm mit einem Kationenverhältnis für Y : Ba : Cu von 1 : 2 : 4 an.

4. 1,40 g Yttriumhydroxid $Y(OH)_3$ werden in 200 ml Triethanolamin suspendiert, intensiv gerührt (500 U/min) und mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 4 K/min auf 250°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Heizquelle entfernt und die Lösung abgekühlt. Die ausfallenden Niederschläge werden nach der Abkühlung durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit getrennt. Die Ausbeute betrug 70%. Es entstand ein Feinstpulver mit einem Teilchenspektrum von 0,5 bis 1,0 µm.

5. Eine Lösung von 6 g Kupfer(II)acetat-Monohydrat

$Cu(CH_3COO)_2 \times H_2O$ wurde in 1 l Wasser gelöst und diese Lösung wurde mit 1 l einer Lösung von 100 ml Prävozell P 1618/3 in Dodecan kontaktiert, indem 15 min intensiv geschüttelt wurde. Die organische Phase wurde abgetrennt und in einem Kolben unter Rühren mit einem Flügelrührer auf 170°C erhitzt. Dabei fiel braunrotes Kupfer(I)oxid Cu_2O an. Nach einer Haltezeit von 15 min wurde heiß filtriert, mit Aceton gewaschen und in Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 99,8%. Es entstanden sphärische Teilchen von Cu_2O (Sauerstoffgehalt 11,1%) mit einem Teilchendurchmesser von 1,5 µm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Feinstpulvern aus Metallen, Metalloxiden, Metallverbindungen und deren Gemischen, **dadurch gekennzeichnet**, daß anorganische Metallsalze oder deren Gemische, die sich in organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen lösen oder suspendieren lassen oder deren wäßrige Lösungen, die sich mit dem Komplexbildner in die nicht mit Wasser mischbare organische Phase überführen lassen, in einem organischen Komplexbildner, bestehend aus Oxa-, Aza- oder Oxaazaalkanen oder deren Gemischen, deren Heteroatome Sauerstoff und/oder Stickstoff durch eine Anzahl von Methylengruppen voneinander getrennt sind und deren Endgruppen Hydroxyl und/oder Cycloalkylreste und/oder Alkylgruppen mit geradkettigen und/oder verzweigten Alkylresten mit einer Kohlenstoffzahl, die zwischen 4 und 18 liegt, sind, und in einem hochsiedenden, chemisch beständigen, organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch oder in dem organischen Komplexbildner, wenn diese ein organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ist, gelöst und homogenisiert werden, oder daß die wäßrige Lösung der anorganischen Metallsalze oder deren Gemische mit einem der organischen Komplexbildner, der mit Wasser nicht mischbar ist und mit einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel oder mit einem der organischen Komplexbildner, wenn dieser ein mit Wasser nicht mischbares organisches Lösungsmittel ist, kontaktiert wird und danach die entstandenen Metallkomplexverbindungen von der wäßrigen Phase getrennt werden, während des Lösens und/oder Homogenisierens oder nach dem Lösen und/oder Homogenisieren oder Kontaktieren die organischen Lösungen oder Suspensionen mit einer Aufheizgeschwindigkeit zwischen 1 und 20 K/min auf eine Temperatur zwischen 150°C und der jeweils niedrigsten Siedetemperatur der beteiligten Komponenten erwärmt werden, dann auf einer Temperatur in dem angegebenen Intervall gehalten werden können und anschließend oder gleich nach Erreichen der Temperatur in dem angegebenen Intervall wieder abgekühlt und danach oder während der Abkühlung die Feststoffe von der Flüssigkeit getrennt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Komplexbildner Verbindungen mit 2 oder 3 Methylengruppen zwischen den Heteroatomen eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit 2 Methylengruppen zwischen den Heteroatomen Ethylengly-

cole eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als hochsiedendes, chemisch beständiges, organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aliphatische Kohlenwasserstoffe ab C₁₀ eingesetzt werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65